

(54) MOLTEN CARBONATE FUEL CELL

(11) 5-109420 (A) (43) 30.4.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-88829 (22) 15.3.1992 (33) JP (34) Jip. 70452 (35) 3.4.1991
 (71) TOSHIBA CORP. (72) YOSHIHIRO AKASAKA(4)
 (51) Int. Cl.⁵ H01M5 02

PURPOSE: To suppress a reduction in specific surface area by the grain growth of a holding material in an electrolytic plate in a molten carbonate fuel cell, use the holding material never deteriorated in electrolyte holding characteristic, and provide a molten carbonate fuel cell having satisfactory generating characteristic over a long time.

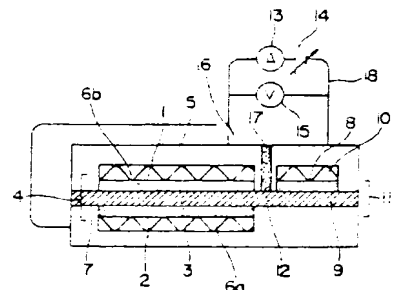
CONSTITUTION: In a molten carbonate fuel cell, LiAl_xO_y ($4.5 \leq X \leq 5.5$, $7.25 \leq Y \leq 8.75$) is contained in a holding material in an electrolytic plate. Further, a mixed phase of LiAl_xO_y ($4.5 \leq X \leq 5.5$, $7.25 \leq Y \leq 8.75$) and $\gamma\text{-LiAl}_2\text{O}_3$ is used.

(54) MOLTEN CARBONATE FUEL CELL AND LAMINATED FUEL CELL

(11) 5-109421 (A) (43) 30.4.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-269445 (22) 17.10.1991
 (71) HITACHI LTD. (72) SHIGENORI MITSUSHIMA(6)
 (51) Int. Cl.⁵ H01M8 02, H01M8 04

PURPOSE: To regulate the quantity of an electrolyte in a fuel cell by controlling the reaction for generating an alkali metal carbonate from a solid compound containing an alkali metal to add the electrolyte into the fuel cell or store the electrolyte in the fuel cell.

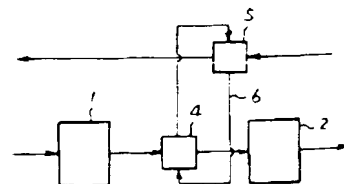
CONSTITUTION: By controlling an electrochemical circuit 18 and the atmosphere of the gas chamber 10 of an electrolyte quantity regulating part 11, an alkali metal carbonate is generated from a reacting plate 9 consisting of a compound containing an alkali metal, or the alkali metal carbonate is decomposed by the formation of a compound by the regulating plate 8 and the alkali metal, whereby the quantity of the electrolyte in the electrolytic layer 9 of the electrolyte quantity regulating part can be changed. The quantity of the electrolyte in a fuel cell 4 is regulated through a connected electrolytic layer 12 by the change of the electrolyte quantity of the electrolyte quantity regulating part 11.

**(54) HEAT EXCHANGING DEVICE FOR FUEL CELL POWER PLANT**

(11) 5-109422 (A) (43) 30.4.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-264211 (22) 14.10.1991
 (71) TOSHIBA CORP. (72) NOBUHIKO INAI(3)
 (51) Int. Cl.⁵ H01M8 04

PURPOSE: To provide a heat exchanging device for fuel cell power plant which improves unsatisfactory safety coming from heat exchange between reformed gas flowing in a carbon monoxide transformer and fuel cell exhaust air and enables efficient heat exchange between them.

CONSTITUTION: A reforming gas passage between a high-temperature carbon monoxide transformer 1 and a low-temperature carbon monoxide transformer 2 has a first heat pipe heat exchanger 4. A fuel cell exhaust air passage has a second heat pipe heat exchanger 5, and a circulating pipeline 6 for forming a circulating passage between both the heat exchangers 4, 5 is connected.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-105422

(43)公開日 平成5年(1993)4月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 1 B 35/12	C	6750-4G		
H 0 1 B 3/12	3 3 0	9059-5G		
	3 4 1	9059-5G		
H 0 1 G 7/06		7924-5E		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平3-313053

(22)出願日 平成3年(1991)10月18日

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 藤井 壽崇

愛知県豊橋市曙町測点177の6

(72)発明者 加島 篤

福岡県遠賀郡水巻町伊佐座1213の1

(72)発明者 藤井 一宏

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社無機材料研究所内

(72)発明者 岡本 巖

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社無機材料研究所内

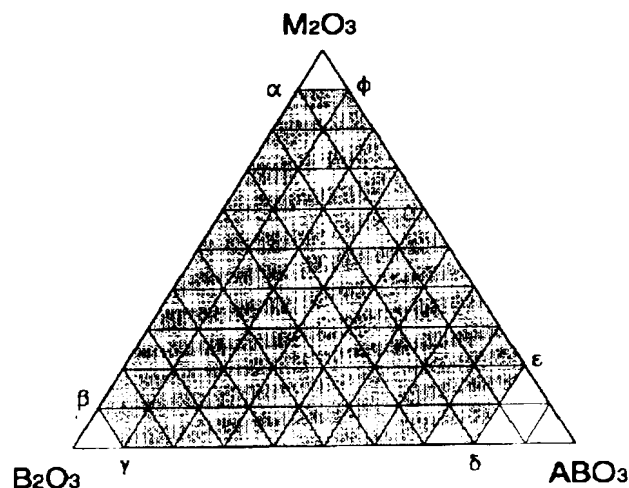
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アモルファス強誘電体酸化物材料及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、薄膜型のコンデンサー素子、強誘電体メモリー、電気光学デバイス等に適用しうる非晶質(アモルファス)の強誘電性材料及びその製造方法を提供する。

【構成】 遷移金属酸化物(M_2O_3)—酸化ボロン(B_2O_3)— $SrTeO_3$ 型化合物(ABO_3)を主成分とした三元酸化物からなり、かつ該三元酸化物がアモルファス構造を有することを特徴とする。(ただし、 M_2O_3 は、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Hf、Ta、W、In及びランタン系列元素の酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種であり、 ABO_3 は強誘電性を示す $SrTeO_3$ 型化合物である。)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移金属酸化物 (M_2O_3) - 酸化ボロン (B_2O_3) - $SrTeO_3$ 型化合物 (ABO_3) を主成分とした三元酸化物からなり、かつ該三元酸化物がアモルファス構造を有することを特徴とするアモルファス強誘電体酸化物材料。 (ただし、 M_2O_3 は、 Sc_2O_3 、 Ti_2O_3 、 V_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Co_2O_3 、 Ni_2O_3 、 Y_2O_3 、 Zr_2O_3 、 Nb_2O_3 、 Mo_2O_3 、 Pd_2O_3 、 Hf_2O_3 、 Ta_2O_3 、 W_2O_3 、 In_2O_3 及びランタン系列元素の酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、 ABO_3 は強誘電性を示す $SrTeO_3$ 型化合物である。)

【請求項2】 三元酸化物が M_2O_3 、 B_2O_3 、 ABO_3 の3成分の組成図において、 $aM_2O_3 - (1-a)B_2O_3$ ならびに、 $0.90B_2O_3 - 0.10(bM_2O_3 - (1-b)ABO_3)$ ならびに、 $cB_2O_3 - (1-c)ABO_3$ ならびに、 $0.20(dB_2O_3 - (1-d)M_2O_3) - 0.80ABO_3$ ならびに、 $eABO_3 - (1-e)M_2O_3$ ならびに、 $0.90M_2O_3 - 0.10(fABO_3 - (1-f)B_2O_3)$ で表される各々の組成線において $0.10 \leq a \leq 0.90$ かつ $0.00 \leq b \leq 1.00$ かつ $0.20 \leq c \leq 0.90$ かつ $0.00 \leq d \leq 1.00$ かつ $0.20 \leq e \leq 0.90$ かつ $0.00 \leq f \leq 1.00$ なる範囲に規定された6本の組成線で囲まれた組成を有することを特徴とする請求項1のアモルファス強誘電体酸化物材料。

【請求項3】 三元酸化物が、薄膜の形態に形成されていることを特徴とする請求項1又は請求項2のアモルファス強誘電体酸化物材料。

【請求項4】 三元酸化物を製膜手段を用いて基板上に、基板温度を300℃以下に保持しながら非晶質の薄膜として作製し、作製したそのままの状態で強誘電体酸化物材料を得ることを特徴とする請求項3のアモルファス強誘電体酸化物材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、薄膜型のコンデンサー素子、強誘電体メモリー、電気光学デバイス等が構成出来る非晶質強誘電体酸化物材料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術およびその問題点】 従来、ペロブスカイト誘電材料に代表される無機系強誘電体材料に於いては、その強誘電特性が結晶対称性に於ける一定の規則に基づいて発現している。同じく強誘電性が発現することによって知られている $SrTeO_3$ 誘電体材料においてもその強誘電性の発現原因は結晶対称性に於ける一定の規則に起因している。このために強誘電性を顕著にするためには材料の結晶性を高めることが重要である。実際に、 $SrTeO_3$ 結晶構造を有する材料では結晶性を高めるために焼成温度の調整、あるいは焼結密度の向上によって述べた

事項に関連して多くの努力がなされてきた。一方、このような強誘電体を用いたコンデンサー、強誘電体メモリー等では材料が多結晶体の場合、粒界の存在によって耐電圧が低下が生じたり、粒界に添ってリーク電流が発生し、コンデンサーにおいてはロスの原因となり、またメモリーにおいては情報の保持性が損なわれるという問題があった。また、結晶粒界の存在によって各種デバイスの微細化が困難となるということも、誘電特性を応用した種々のデバイスが小型化に向かっている今日、大きな問題となっている。また、誘電体材料を電気光学素子として展開する場合にも結晶粒界の存在は光の散乱を招き、光デバイスを機能させるうえで光信号強度の減少、サイズの増大など重大な問題を伴う。これらの問題に対して、強誘電体材料を薄膜で構成し、マイクロデバイス化されたコンデンサーや強誘電体メモリー、あるいは電気光学デバイスを構成しようとする試みがある。薄膜に於いては、結晶粒界の発生を回避するために、単結晶誘電体薄膜の作製やアモルファス誘電体薄膜の作製などが試みられている。単結晶誘電体薄膜ではエピタキシャル成長を促すために基板にサファイア、 MgO 、GGGなどの単結晶基板が薄膜との格子定数の整合性を考慮し使い分けられる。又、製膜にはスピンコート法や液相エピタキシャル成長法 (LEPE法) 等の方法が取られる。しかしながら、何れの方法も基板に高価な単結晶基板を使用し、エピタキシャル成長のために、種々の条件コントロールを厳しく制御しなければならず、また結晶の成長する結晶軸が単結晶の方向に規制され、さらに単結晶基板の格子定数と薄膜の格子定数の差があまり大きくなると単結晶薄膜の成長が困難になるなど、実際の薄膜作製は容易なものではない。さらに、これまで述べてきたようなエピタキシャル成長法では、薄膜の単結晶化に、およそ600℃以上の高い熱処理温度を必要とするために、膜の熱処理によって膜の表面性が損なわれるという問題もあり、強誘電体材料のマイクロデバイス化を図る場合の大きな障壁になっていた。

【0003】 アモルファス薄膜は単結晶薄膜と同様に、結晶粒界が存在しないため、前述した強誘電体多結晶材料に於いて発生する種々の問題の解決のためにその実用化が期待されている。しかしながら、従来 $SrTeO_3$ 型の誘電体を使用し、アモルファス強誘電体薄膜を作製したという例はない。

【0004】

【発明の目的】 本発明における材料はアモルファス構造を有し、このために結晶粒界や焼結体に見られるようなポアー等が無く、損失の小さいコンデンサーや情報保持性の高い強誘電体メモリー、あるいは電気光学デバイスなどに応用できる材料を提供することを目的とする。

【0005】

【問題点を解決するための手段】 本発明は、遷移金属酸化物 (M_2O_3) - 酸化ボロン (B_2O_3) - $SrTeO_3$

O₃型化合物(ABO₃)を主成分とした三元酸化物を、真空蒸着、スパッタリング法などの非晶質膜形成手段を用いて基板上に、基板温度を300℃以下に保持しながら非晶質の薄膜として作製し、これに熱処理などを施すことなく、作製したそのままの状態が強誘電体酸化物材料を得る方法を採用することにより、上記問題の解決を図ったものである。即ち、本発明は、遷移金属酸化物(M₂O₃)—酸化ボロン(B₂O₃)—SrTeO₃型化合物(ABO₃)を主成分とした三元酸化物からなり、かつ該三元酸化物がアモルファス構造を有することを特徴とするアモルファス強誘電体材料(ただし、M₂O₃はSc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Hf、Ta、W、Inおよびランタン系列元素の酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、ABO₃強誘電性を示すSrTeO₃型化合物である)を提供するものである。さらに、本発明は、上記三元酸化物を製膜手段を用いて基板上に、基板温度を300℃以下に保持しながら非晶質の薄膜として作製し、作製したそのままの状態が強誘電体酸化物材料を得ることを特徴とするアモルファス強誘電体酸化物材料の製造法を提供するものである。

【0006】本発明のアモルファス強誘電体酸化物材料は、遷移金属酸化物(M₂O₃)—酸化ボロン(B₂O₃)—SrTeO₃型化合物(ABO₃)を主成分とした三元酸化物からなる。ここに、M₂O₃はSc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Hf、Ta、W、In、及びLu、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuのランタン系列元素の酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、ABO₃は強誘電性を示すSrTeO₃型化合物である。本発明のアモルファス強誘電体酸化物材料は、上記三元酸化物をアモルファス構造の形態に形成してなる。前記薄膜がアモルファス構造を取りながら、強誘電性を示す組成を図1に示す。同組成域は図1中においてα、β、γ、δ、ε、φで囲まれた領域である。ここに於いて、直線αβはaM₂O₃—(1-a)B₂O₃で表される直線であり、直線βγは0.90B₂O₃—0.10(bM₂O₃—(1-b)ABO₃)で表される直線であり、直線γδはcB₂O₃—(1-c)ABO₃で表される直線であり、直線δは0.20(dB₂O₃—(1-d)M₂O₃)—0.80ABO₃で表される直線であり、直線εはeABO₃—(1-e)M₂O₃で表される直線であり、直線φは0.90M₂O₃—0.10(fABO₃—(1-f)B₂O₃)で表される直線であり、夫々の組成線において0.10≦a≦0.90かつ0.00≦b≦1.00かつ0.20≦c≦0.90かつ0.00≦d≦1.00かつ0.20≦e≦0.90かつ0.00≦f≦1.00なる範囲に規定された組成線である。同図中においてABO₃はSr

TeO₃型の種々誘電材料(SrTeO₃、Sr_{1-x}CaxTeO₃、FeO₃等の強誘電体材料)を表す。図1中、並びに後述の三角組成図に於いて、三辺の刻みは1目盛0.1(mol比)を表す。この図から解かるようにSrTeO₃型の誘電材料の濃度の高い領域ではアモルファス膜は作製できていない。しかしながら、これにM₂O₃あるいはB₂O₃を過剰に添加することにより、材料がアモルファス化し、しかも強誘電性を呈するようになる。

【0007】本発明のアモルファス強誘電体薄膜の作製方法によれば、上記三元酸化物を製膜手段を用いて基板上に、基板温度を300℃以下に保持しながら非晶質の薄膜として作製することにより、作製したそのままの状態が強誘電体酸化物材料が得られる。製膜手段としては、真空蒸着法、スパッタリング法など一般に用いられている薄膜形成プロセスが用いられる。製膜中、基板温度をアモルファス複合酸化物の結晶化温度(500~600℃)以下、好ましくは300℃以下の基板温度に於いて酸素雰囲気中で製膜することにより、強誘電性を有するアモルファス酸化物薄膜が得られる。本発明に於いては、製膜時に単結晶基板などを用いて行なうエピタキシャル成長や製膜後、薄膜結晶化のための熱処理を施すことなく簡単に強誘電特性を呈する薄膜が得られる。このために強誘電性薄膜作製に掛かる手間を大幅に軽減すると共に、非常に表面性のよい結晶粒界のない膜が作製できるため強誘電体材料を応用した高密度強誘電体メモリ、超微細コンデンサなどのマイクロデバイス、電気光学デバイス等への展開が期待される。

【0008】

【実施例】

実施例1

薄膜作製にはRFマグネトロンスパッタリング装置を用い、カバー板上に直径7.6mm、深さ4mmのステンレス製シャーレを置き、その中に、B₂O₃、Fe₂O₃、SrTeO₃の混合粉末を充填したものをターゲットとして用いた。B₂O₃、Fe₂O₃、SrTeO₃の各粉末はステンレス製のシャーレに充填するに先立ち、各酸化物材料の粉末を調合したものをエタノールを溶媒として30分間ハイドロシェーカーにより、湿式混合を行なった。その後、さらに、脱媒、乾燥後、ステンレス製シャーレに充填し、スパッタリングターゲットとして使用した。スパッタガスはAr:O₂=7:3の混合ガスで、Ar、O₂それぞれガスの純度は99.995%以上のものを使用した。基板には(111)方位のSiウエハを使用し、Siウエハはn型であり、抵抗率はおおよそ1(Ωcm)の物を使用した。Siウエハ上には予め酸化処理により、膜厚200nmのSiO₂層を設けている。この層を設けた目的は主として誘電性の評価時における電気絶縁性の確保のためである。製膜に先だって基板温度を200℃まで上昇させ、

図1基板表面に吸着している水分の脱離処理を行なった。さらに、製膜前に約30分ほどスパッタリングを行ない、ターゲット表面の清浄化を図り、スパッタリング製膜時における膜質と薄膜組成の安定化を図った。スパッタリングガス導入前、真空度が 2×10^{-4} Torr以下に到達していることを確認した。スパッタ製膜中、全ガス圧は 2.5 mTorr と一定にした。スパッタリング中は基板を固定している銅製のアノードを水冷し、製膜中の基板温度を $20 \sim 25^\circ\text{C}$ に維持した。高周波投入電力は 116 W とし、 $36 \sim 60$ 分のスパッタリング製膜を行なった。このようにして得られた薄膜はターゲットの組成によりスパッタリング速度が変動するために膜厚に変動が見られたが、およそ夫々の薄膜において $500 \sim 1000 \text{ nm}$ の膜厚を示した。

【0009】以上のような薄膜形成プロセスにより、 BaO 、 Fe_2O_3 、 SrTeO_3 を三元とするスパッタ薄膜を作製した。図2にNo. 1～25までの番号で示した組成について作製し、夫々について膜構造の評価ならびに誘電特性について測定した。尚、得られた薄膜について誘導プラズマ発光分析法によりターゲット組成と薄膜組成の対応を調べたところ、およそ3%の誤差で、両者の組成が対応していることが解かった。従って、以下では薄膜の組成としてターゲットの仕込み組成を用いて説明する。誘電特性は同特性評価において一般的に使用されるギヤ・タワー回路によって評価した。この回路により、電束密度(D)の電界依存性を評価し自充分極(P_s)の値を求めた。なお、誘電性が評価に於いては図3に示したような電極構成とし、薄膜1に電界を印加するための電極4を酸化物薄膜2側から出すことにより等価的に2つのコンデンサーC₁、C₂を直列に接続したような構成とし、Si3側から金属電極を出したときに金属電極とSi1の界面に発生するショットキー特性を防止し、正確な誘電性評価を行なった。尚、金属電極は薄膜表面におよそ膜厚 100 nm 、直径 4 mm のAu電極をスパッタリング法によって形成した。

【0010】上記の薄膜形成法によって作製したスパッタリング薄膜について作製したままの状態(A s - d e p o s i t 状態)の構造、誘電特性の評価を行なった。まず、薄膜の構造について評価した結果について述べる。図2の点線A上において作製された種々組成のスパッタ製膜後の膜のXRD回折結果を図4に示した。同図中に示したNo. 10、No. 15、No. 18は図2中の番号に相当し、薄膜試料の組成を表している。XRDの線源にはCuのターゲットを使用し、さらにモスクローターを装着した。図4に示したXRDの結果には基板として用いたSiの(111)面に相当する回折線も薄膜の回折結果に重畳して見られている。SrTeO₃薄膜No. 7ではA s - d e p o s i t 状態において薄膜は結晶化していたが、 BaO ならびに Fe_2O_3 が過剰になる組成(No. 10、No. 15、No. 1

8)では薄膜の結晶化によるX線の回折線が認められず、薄膜がアモルファス状態であることが解かる。さらに、図2の点線B上において作製された種々組成のスパッタ製膜後の膜のXRD回折結果を図5に示す。同図中に示したNo. 3、No. 16、No. 22は図2中の番号に相当し、薄膜試料の組成を表している。図5から明らかなように、XRDの結果にはSiの(111)面に相当する回折線の他には明瞭な回折線もなく、これらの組成の薄膜は全てアモルファス構造を有していることが解かる。さらに、図2に示したNo. 1～No. 25の全ての膜についてXRD分析を行なった結果、同図中において黒丸で示した薄膜においては、Siの(111)面に相当する回折線の他には明瞭な回折線もなく、図2に於いて α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 ϕ で囲まれた領域は薄膜を作製した状態(A s - d e p o s i t 状態)で薄膜がアモルファス構造を有することが解かった。

【0011】次いで、アモルファス構造の微細組織を観察するために、図2におけるNo. 15の組成膜について高分解能のTEM観察を行なった。TEM観察においては薄膜の表面側ならびに基板側よりエッチングを行ない、薄膜の厚さ方向に対してほぼ中点付近の組織を観察している。これによれば、 0.3 nm の分解能に於いても、格子像を認めることが出来なかつた。同薄膜試料について、直径約 200 nm の領域において制限視野電子線回折を行い、観測された回折リングは非常に幅の広いハローパターンを示し、薄膜のアモルファス性が非常に高いことを示している。

【0012】次に、誘電特性について説明する。まず、図2の点線A上に於ける誘電性ヒステリシスループの変化を図6に示す。同線上においてNo. 7の膜は薄膜が導電性となり、誘電特性を評価することが出来なかつた。図6のヒステリシスループの左肩に示した番号は、図2中の組成を示す番号に対応している。この結果、ならびに図4の構造解析の結果から明らかなように、No. 10、No. 15、No. 18の薄膜ではアモルファス構造を取りながら強誘電性を示していることが解かった。また、図2に於ける直線A上の薄膜組成を $y(0.5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 0.5 \text{ BaO}) + (1-y) \text{ SrTeO}_3$ と表したときには、yに対する薄膜の飽和電荷密度(P_s)の依存性を表した。飽和電荷密度は図6に示した誘電特性のヒステリシスループから電界 $300 \sim 500 \text{ kV/cm}$ に於ける電束密度(D)の電界依存性を $y=0$ 軸に外挿し、同軸と交わった点に於ける電束密度を飽和電荷密度と定義し求めた。図7より広い組成範囲に於いて、P_sが存在し、薄膜が強誘電性を示していることが解かるが、同線上においてはSrTeO₃に近い組成領域で強誘電性が消失していることが解かる。この組成領域において析出している相は強誘電相ではなく、常誘電相であると考えている。また、図2、線B上においても各組成についてヒステリシスループの組成依

存性を示した(図8)。図8のヒステリシスループの左肩に示した番号は、図2中の組成を示す番号に対応している。これからも明らかなように全ての組成に薄膜において強誘電性が観測されていることが解かる。このヒステリシスループより先に述べた方法で、飽和電荷密度(P_s)を求めた。直線Bの組成変化は $0.80(xB_2O_3 - (1-x)Fe_2O_3) - 0.20SrTeO_3$ なる表記で表される。 x に対する P_s の依存性を図9に示した。同図からも解かるように全ての x 値に対して P_s が存在し強誘電性を示していることが解かる。さらに、前出の図2中に示した全ての薄膜の組成について誘電特性とX線による構造の評価を行なった。これらの結果をまとめて同図中に示した。即ち、同図中において黒丸はアモルファス強誘電性を示した薄膜の組成を示し、斜線を施した丸はアモルファス構造を取りながら常誘電性をしめした組成を示している。さらに白丸は結晶質の*

薄膜であり、同薄膜は導電性を示していた。同組成図1で検討した種々組成の薄膜について構造と誘電特性についてまとめた。この図からも明らかなように、アモルファス構造を有しながら強誘電性を示す薄膜材料の組成は同図中に広く分布しており、同図に於いて、 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 ϕ にて囲まれた領域(薄膜を施した部分)をアモルファス構造を取りながら、強誘電性の発現する組成領域と定義することが出来る。また、図2に示した全ての組成について、薄膜組成と飽和電荷密度 P_s の対応を表1に示す。強誘電性を示す薄膜では、およそ $51(nC/cm^2)$ 以上の飽和電荷密度を有し、この電荷密度は最大 $141(nC/cm^2)$ 程度まで達していることが解かり、強誘電体として十分な実用特性を有していると考えられる。

【0013】

【表1】

表 1

サンプルNo.	Fe_2O_3	B_2O_3	$SrTeO_3$	$P_s(nC/cm^2)$
2	0	0.90	0.10	53
3	0	0.80	0.20	58
4	0	0.60	0.40	73
5	0	0.40	0.60	82
6	0	0.20	0.80	77
8	0.10	0.90	0.00	38
9	0.10	0.50	0.40	91
10	0.10	0.10	0.80	88
11	0.20	0.60	0.20	96
12	0.20	0.20	0.60	115
13	0.20	0.00	0.80	85
14	0.30	0.70	0.00	67
15	0.30	0.30	0.40	141
16	0.40	0.40	0.20	119
17	0.40	0.00	0.60	54
18	0.50	0.50	0.00	93
19	0.50	0.10	0.40	118
20	0.60	0.20	0.20	103
21	0.70	0.30	0.00	73
22	0.80	0.00	0.20	85
23	0.90	0.10	0.00	43
24	0.90	0.00	0.10	51

板にかえて、薄膜を作製した。ガラス基板にはコーニングのNo. 7059を使用した。図2に示したNo. 15ならびにNo. 20の組成の薄膜を作製した。スパッタ製膜された薄膜の膜厚はおよそ200nmであった。作製された薄膜は琥珀色を呈していた。何れの薄膜も近赤外領域では、反射防止膜を施し、光透過率の測定を行なった。透過率の光波長依存性を図10に示す。この結果から解かるようにアモルファス強誘電体薄膜は近赤外領域に於いて90%以上の光透過率を有し、同薄膜の電気光学素子への応用が考えられることが解かる。

【0015】実施例3

実施例1と同様の製膜法により $\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TeO}_3$ 、誘電体材料として強誘電性の SrTeO_3 に変え、 $\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TeO}_3$ を用いて薄膜を作製した。作製した薄膜の組成は図11の三角組成図にNo. 1ならびに、No. 25～No. 48までの番号を付記した点として表した。As-deposit薄膜について誘電性とX線による構造解析を行なった。その結果をまとめて*

*図11に示す。同図中において黒丸はアモルファス強誘電性を示した薄膜の組成を示し、斜線を施した丸はアモルファス構造を取りながら常誘電性を示した薄膜の組成を示している。さらに白丸は結晶質の薄膜であり、導電性を示した薄膜の組成を示している。この結果より、三角組成図に於いて、 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 ϕ にて囲まれた領域（薄膜を施した部分）薄膜を施した組成領域でアモルファスの強誘電性が発現していることを見出した。ここに於いて、単体では反強誘電性を示す $\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TeO}_3$ 材料も Fe_2O_3 、または B_2O_3 を過剰に添加することにより、顕著な強誘電性を示すことが解かった。また、図11上に示した各組成に対する飽和電荷密度の一覧を表2に示す。同表によると、 B_2O_3 — Fe_2O_3 — $\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TeO}_3$ 系アモルファス強誘電体薄膜では、最大で142 (nC/cm^2)程度の飽和電荷密度を観測した。

【0016】

【表2】

表 2

サンプルNo.	Fe_2O_3	B_2O_3	$\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TeO}_3$	Ps (nC/cm^2)
26	0	0.90	0.10	41
27	0	0.80	0.20	52
28	0	0.60	0.40	60
29	0	0.40	0.60	52
30	0	0.20	0.80	48
32	0.10	0.90	0.00	55
33	0.10	0.50	0.40	53
34	0.10	0.10	0.80	60
35	0.20	0.60	0.20	72
36	0.20	0.20	0.60	78
37	0.20	0.00	0.80	68
38	0.30	0.70	0.00	83
39	0.30	0.30	0.40	65
40	0.40	0.40	0.20	79
41	0.40	0.00	0.60	75
42	0.50	0.50	0.00	142
43	0.50	0.10	0.40	83
44	0.60	0.20	0.20	65
45	0.70	0.30	0.00	107
46	0.80	0.00	0.20	69
47	0.90	0.10	0.00	58
48	0.90	0.00	0.10	42

【0017】実施例4

$M_2O_3-B_2O_3-SrTeO_3$ 系において、表3に示す元素を用いて、夫々の薄膜を作製した。薄膜の作製は実施例1に説明した方法により行なった。また、薄膜の構造評価は、X線回折法により、その条件は実施例1に述べたとおりであった。さらに、薄膜の誘電性評価法についても実施例1と同様である。ただし、スパッタリング製膜においてMがZr、Mo、Pd、Hf、Ta、Wの場合には、ターゲットとして M_2O_3 の替わりに、各元素の金属微粉を使用した。その他のSc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Y、Nb、In、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luについては M_2O_3 型の酸化物材料をターゲットに用いた。また、 Ni_2O_3 については結晶水を含むためにターゲットとして使用する前に、200℃程度まで加熱し、結晶水をとばし、無水物化した。全てのM元素に対応して、図12に丸点で示し*

※を組成の膜を作製し、As-deposit状態で膜の構造ならびに誘電特性を評価した。同図中において黒丸はアモルファス強誘電性を示した薄膜の組成を示し、斜線を施した丸はアモルファス構造を取りながら常誘電性を示した薄膜の組成を示している。さらに白丸は結晶質の薄膜であり、導電性になった薄膜の組成を示している。この結果より、三角組成図に於いて、 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 ϕ にて囲まれた領域（薄墨を施した部分）薄墨を施した組成領域でアモルファスの強誘電性が発現していることを見い出した。同組成図中にNo. 49と付記した組成の膜について種々のMにおいて測定された飽和電荷密度(Ps)を表4に示した。これからも、同表に示した全ての薄膜に於いてPsが観測され、夫々の薄膜において強誘電性が発現していることが解かる。

【0018】

【表3】

表 3

M Ps(nC/cm ²)		M Ps(nC/cm ²)		M Ps(nC/cm ²)		M Ps(nC/cm ²)	
Sc	63	Y	41	In	112	Tb	145
Ti	85	Zr	38	La	136	Dy	89
V	85	Nb	89	Ce	55	Ho	115
Cr	47	Mo	68	Pr	69	Er	158
Mn	89	Pd	87	Nd	152	Tm	123
		Hf	65	Sm	135	Yb	74
Co	96	Ta	85	Eu	147	Lu	101
Ni	97	W	74	Gd	145		

【0019】

【発明の効果】以上の様に、 $M_2O_3-B_2O_3-ABO_3$ (ABO_3 は $SrTeO_3$ 型誘電体)系の薄膜をRFスパッタリング法などにより低い基板温度、例えば25℃程度の基板温度により薄膜化することにより、アモルファス構造を有する透光性の高い強誘電性薄膜が得られ、強誘電性を応用したセンサ、メモリ、電気光学素子に活用できるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明を説明するための組成系図である。

【図2】図2は、本発明の一実施例を説明するための組成系図、ならびに誘電特性、薄膜構造の説明図である。

【図3】図3は、本発明の誘電特性評価法を説明するための薄膜の構造図である。

【図4】図4は、本発明の一実施例を説明するためのX線回折図形である。

【図5】図5は、同実施例を説明するためのX線回折図形である。

【図6】図6は、同実施例を説明するための誘電特性の電界依存性を表した図である。

【図7】図7は、同実施例を説明するための飽和電荷密度の組成依存性を表した図である。

【図8】図8は、同実施例を説明するための誘電特性の電界依存性を表した図である。

【図9】図9は、同実施例を説明するための飽和電荷密

度の組成依存性を表した図である

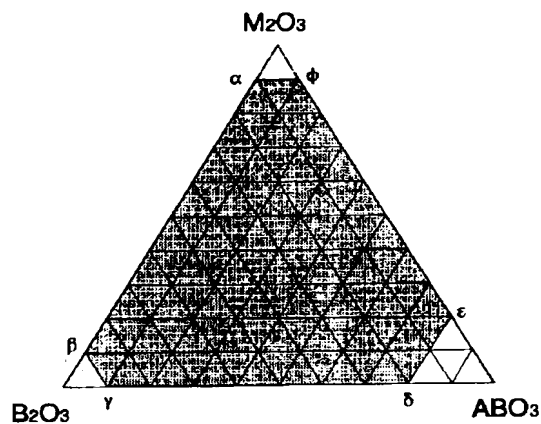
【図10】図10は、同実施例を説明するための光透過率の波長依存特性を示す図である。

【図11】図11は、本発明の他の実施例を説明するための組成系図、ならびに誘電特性、薄膜構造の説明図で

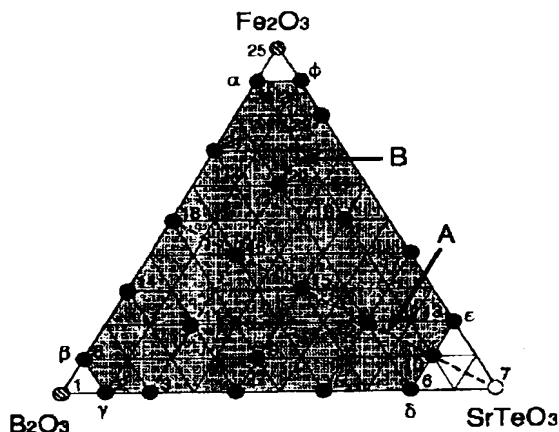
*ある

【図12】図12は、本発明の他の実施例を説明するための組成系図、ならびに誘電特性、薄膜構造の説明図である

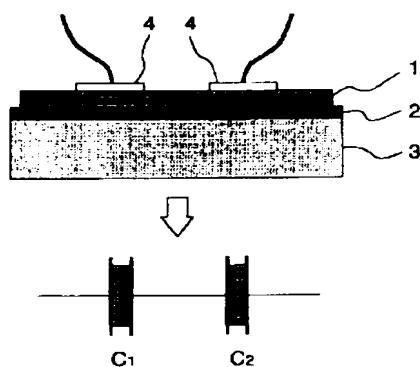
【図1】



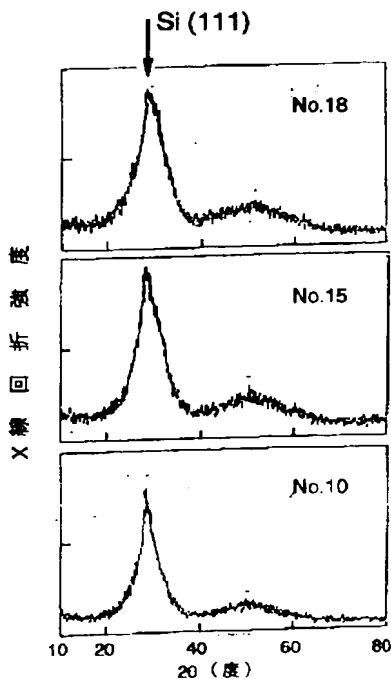
【図2】



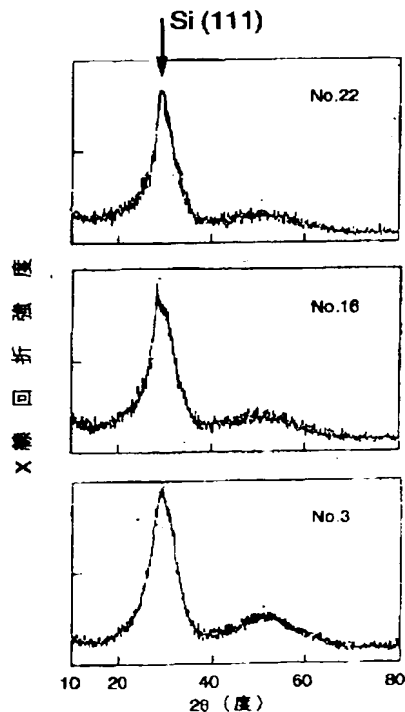
【図3】



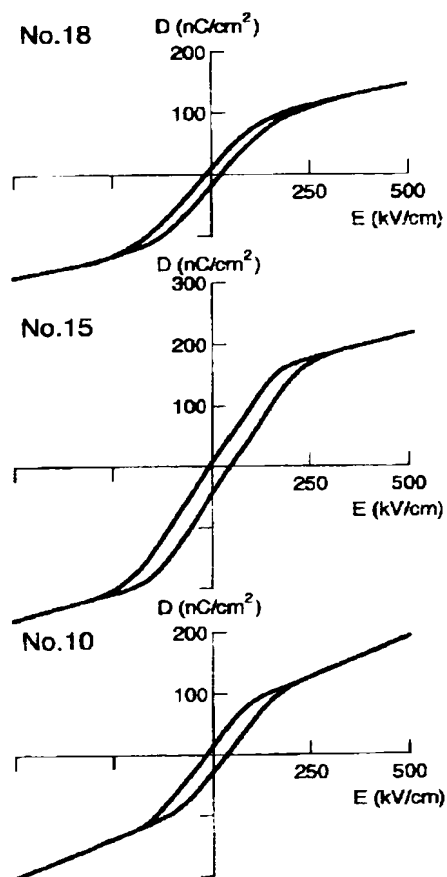
【図4】



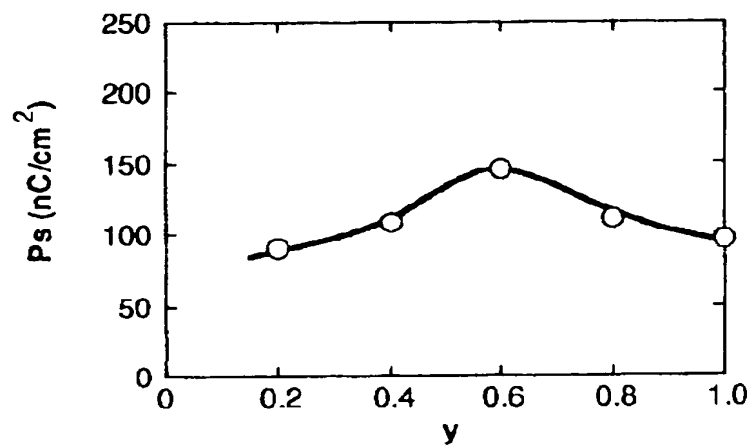
【図5】



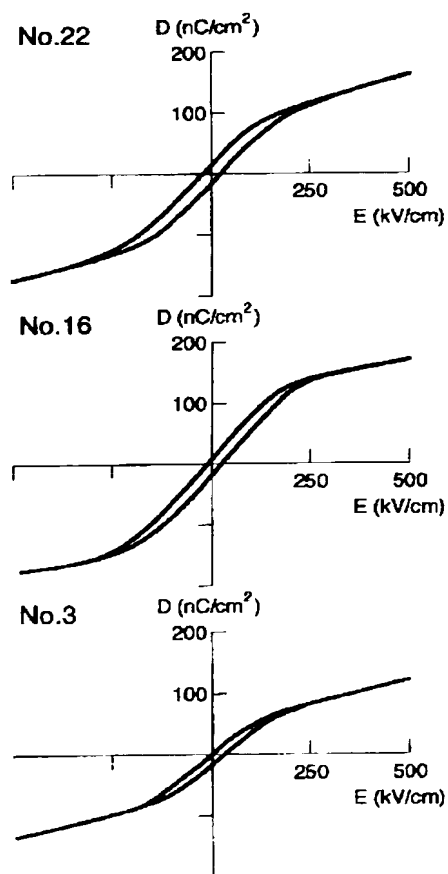
【図6】



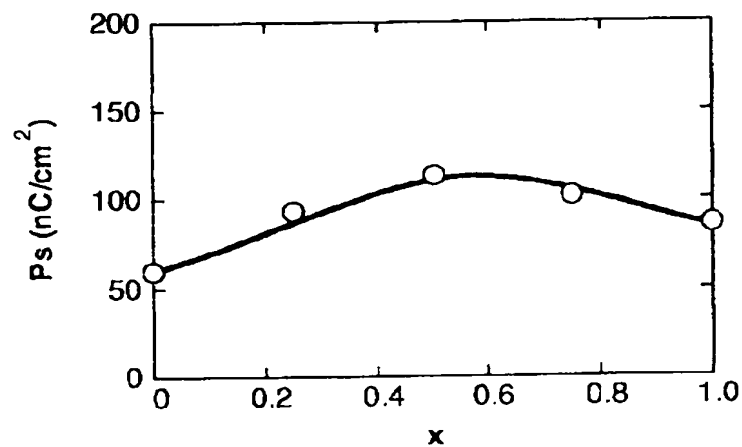
【図7】



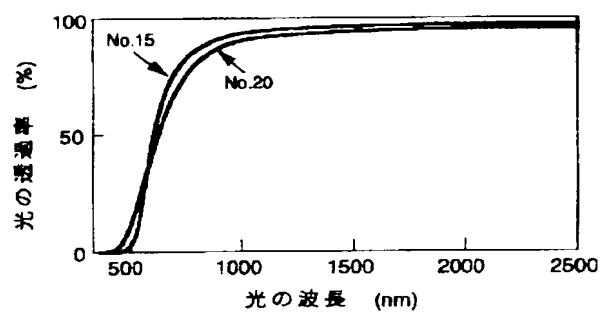
【図8】



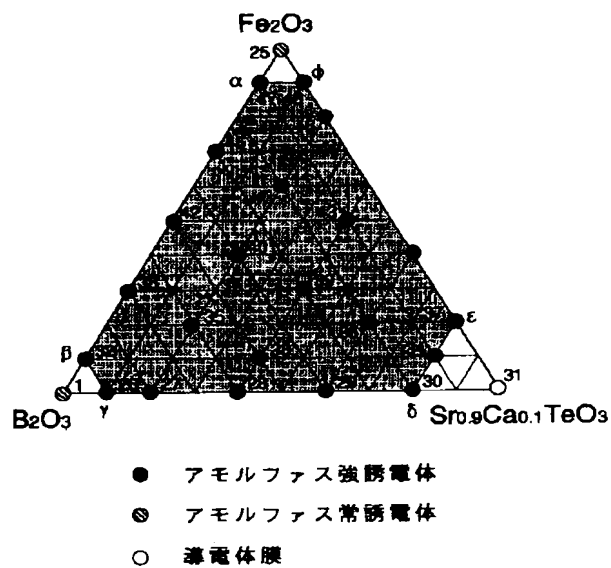
【図9】



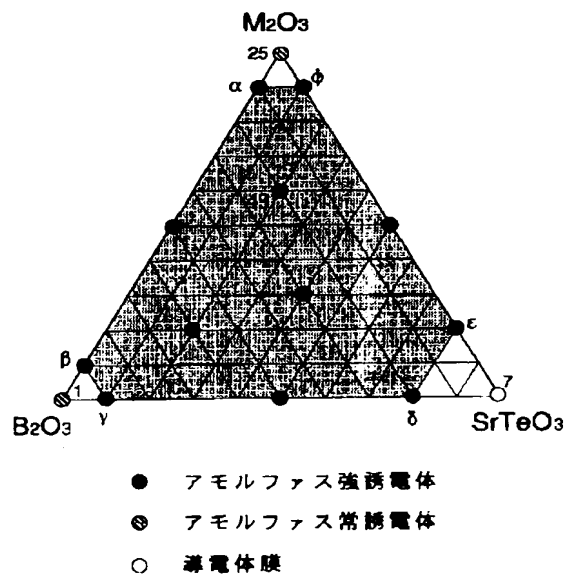
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 三井 裕之

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社無機材料研究所内